

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-256430

(43) 公開日 平成6年(1994)9月13日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 255/00	M Q C	7308-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平5-43896	(71) 出願人	000006057 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成5年(1993)3月4日	(72) 発明者	加藤 容志夫 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(72) 発明者	安良城 雄介 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(72) 発明者	松久 恵子 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 津国 肇 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性オレフィン系樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 オレフィン系樹脂100重量部を、ラジカル開始剤の存在下、水酸基を有する α 、 β -不飽和カルボン酸エステル0.01~20重量部と芳香族ビニル化合物0.01~50重量部とともに減圧下で熔融混練する変性オレフィン系樹脂の製造方法。

【効果】 得られる変性ポリオレフィン系樹脂は、分子切断が少なく、かつ、水酸基の付加損失が少ないため、水酸基含量が多く、接着性、塗装性、印刷性、ポリマー改質性が優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オレフィン系樹脂100重量部を、ラジカル開始剤の存在下、水酸基を有する α 、 β -不飽和カルボン酸エステル0.01~20重量部と芳香族ビニル化合物0.01~50重量部とともに減圧下で熔融混練することを特徴とする変性オレフィン系樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、オレフィン系樹脂に極性官能基を有するモノマーをグラフト重合させて、接着性、塗装性、印刷性、ポリマー改質性等が優れた変性オレフィン系樹脂を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】オレフィン系樹脂は、廉価であることに加えて、優れた機械的強度、光沢、透明性、成形性、耐湿性、耐薬品性等を有しているため、単独で又はポリマーブレンドの成分として広く用いられている。しかしながらオレフィン系樹脂は分子構造が非極性であるため、他の物質との親和性に乏しく、接着性、塗装性、印刷性、帯電防止性、ポリマーブレンドでの相溶性などの諸性質が著しく劣っている。

【0003】この欠点を改善するために、オレフィン系樹脂へ極性官能基を有する重合可能なモノマーをグラフト重合させて、変性樹脂を製造する方法が古くから数多く試みられてきた。例えば、接着性又は塗装性を改善する目的で、水酸基含有メタクリル酸エステル又はアクリル酸エステルを用いてオレフィン系樹脂を変性する方法が特開昭54-160449号公報等に開示されているが、水酸基の付加量が実用上十分ではない。幹ポリマーへの水酸基含有モノマーのグラフト重合量を向上させるために、水素引き抜き能の高いラジカル開始剤を用いる方法は公知であるが、これによって同時に幹ポリマーの分子切断が増加し、物性の低下等の問題が生じる。

【0004】また、幹ポリマーの分子切断を抑制する方法として、熱又は反応系内の酸素による劣化を抑制する方法が一般的に行われており、具体的には、不活性ガス下又は減圧下で、反応させる方法が挙げられるが、その効果は十分であるとはいえない。すなわち、水酸基含有モノマーのグラフト重合量を向上させることと、分子切断を抑制するという2つの課題を同時に解決する手段は、いまだ提案されていない。

【0005】更に、熔融反応で、オレフィン系樹脂に水酸基を有するメタクリル酸エステル系モノマー（例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレート）をグラフト重合させた変性オレフィン樹脂を詳細に分析した結果、水酸基が結合しているエステル部分が、加水分解等多数消失しているという問題点があることが判明した。つまり、水酸基の残存率を高めることもこの種変性方法の重要な課題の1つであり、解決する手段が望まれるとこ

ろである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、オレフィン系樹脂の熔融変性により、グラフト重合付加量が多く、かつ分子切断の少ない新規な変性オレフィン系樹脂の製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述の課題を克服するために、オレフィン系樹脂をラジカル開始剤の存在下、水酸基を有する α 、 β -不飽和カルボン酸エステルと芳香族ビニル化合物とともに減圧下で熔融混練すると上記課題が達成されることを見出し、本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明は、オレフィン系樹脂100重量部を、ラジカル開始剤の存在下、水酸基を有する α 、 β -不飽和カルボン酸エステル0.01~20重量部と芳香族ビニル化合物0.01~50重量部とともに減圧下で熔融混練することを特徴とする変性オレフィン系樹脂の製造方法である。

【0009】以下、本発明について詳細に説明する。本発明で使用するオレフィン系樹脂は、炭素数2~12、好ましくは2~8の α -オレフィンの単独重合体又はそれらが主成分となる共重合体である。これら α -オレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3、3-ジメチル-1-ブテン、4、4-ジメチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、4、4-ジメチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘキセン、アリルシクロペンタン、アリルシクロヘキサン、アリルベンゼン、3-シクロヘキシル-1-ブテン、ビニルシクロプロパン、ビニルシクロヘキサン、2-ビニルピシクロ[2.2.1]-ヘプタンなどを挙げることができる。

【0010】これらのうち好ましくは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセンなどを挙げることができ、特に、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン又は4-メチル-1-ペンテンがより好ましい。これらの α -オレフィンは1種でもよく、また、2種以上用いてもさしつかえない。 α -オレフィンが1-ヘキセンのときは、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテンのうち少なくとも1種との併用が好ましい。

【0011】また、これらの α -オレフィンと共重合可能なモノマーとしては、ブタジエン等の共役ジエンや4-メチル-1，4-ヘキサジエン、7-メチル-1，6-オクタジエン等の非共役ジエンも挙げられる。ただ

し、本発明で使用するオレフィン系樹脂は結晶性のものであり、X線解析による結晶化度が好ましくは10%以上、より好ましくは20%以上のものである。

【0012】本発明で使用する、水酸基を有する α 、 β -不飽和カルボン酸エステルとしては次の化合物を例示することができる。ただし、(メタ)アクリレートなる名称はアクリレート及びメタクリレートを意味する。すなわち、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシメチル-3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2,2-ビスヒドロキシメチル-3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、炭素数4~40のオリゴエチレングリコール又はオリゴプロピレングリコールの(メタ)アクリル酸エステル等である。

【0013】更に、ビス(2-ヒドロキシエチル)マレート、ビス(2-ヒドロキシプロピル)マレート、ビス(2,3-ジヒドロキシプロピル)マレート、ビス(2-ヒドロキシメチル-3-ヒドロキシプロピル)マレート、ビス(2,2-ビスヒドロキシメチル-3-ヒドロキシプロピル)マレート等並びにこれらの異性体であるフマレート、炭素数4~40のオリゴエチレングリコール又はオリゴプロピレングリコールのマレイン酸若しくはフマル酸エステル等が挙げられる。なお、マレイン酸若しくはフマル酸エステルは、上述のように両方のカルボン酸がヒドロキシアルキル基のエステルでなく、一方のみの場合も同様の化合物として例示できる。

【0014】以上の α 、 β -不飽和カルボン酸エステルは単独又は2種以上併用して用いることができる。これらの中でも2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、炭素数4~40のオリゴエチレングリコール又はプロピレングリコールの(メタ)アクリル酸エステル等が好ましい。

【0015】芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -メトキシスチレン、*

*メチルスチレン、ジメチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、ニトロスチレン、クロロメチルスチレン、シアノスチレン、*t*-ブチルスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられ、中でもスチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレンが好ましい。これらは単独又は2種以上併用して用いることができる。

【0016】水酸基を有する α 、 β -不飽和カルボン酸エステルの添加量は、オレフィン系樹脂100重量部に対して0.01~20重量部、好ましくは0.05~10重量部の範囲である。また、これらの化合物と併用する芳香族ビニル化合物の添加量は、オレフィン系樹脂100重量部に対して0.01~50重量部、好ましくは、0.05~20重量部の範囲である。

【0017】なお、水酸基を有する α 、 β -不飽和カルボン酸エステルと芳香族ビニル化合物の添加量の比率は、重量比で1対99~99対1の範囲で実施可能であるが、好ましくは10対90~90対10の範囲である。芳香族ビニル化合物を添加しなかったり、その比率が低すぎると、オレフィン系樹脂にグラフト重合した α 、 β -不飽和カルボン酸エステル中の水酸基の残存率が低下して、オレフィン系樹脂の改質に十分な量の水酸基を導入することができない。水酸基の定量法等については、実施例の項で述べる。

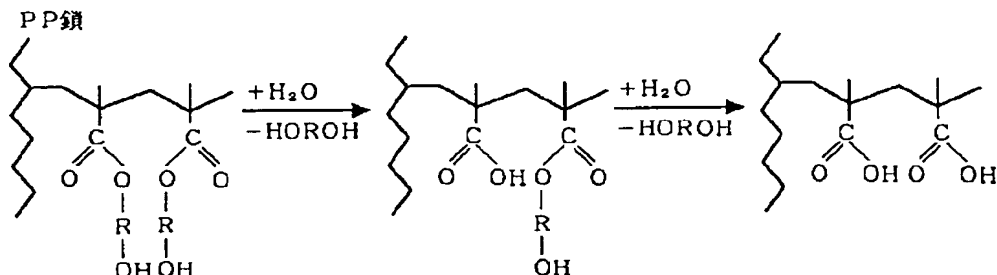
【0018】

【作用】以下、水酸基残存率低下の要因について説明するが、これは本発明の思想を更に明確なものにするためのものであり、これによって本発明が何ら限定を受けるものではない。水酸基を有する α 、 β -不飽和カルボン酸エステルをポリプロピレン(PP)にグラフト重合させた変性樹脂を例として挙げると、水酸基消失に関して、次の機構が考えられる。

1) 連鎖的加水分解

【0019】

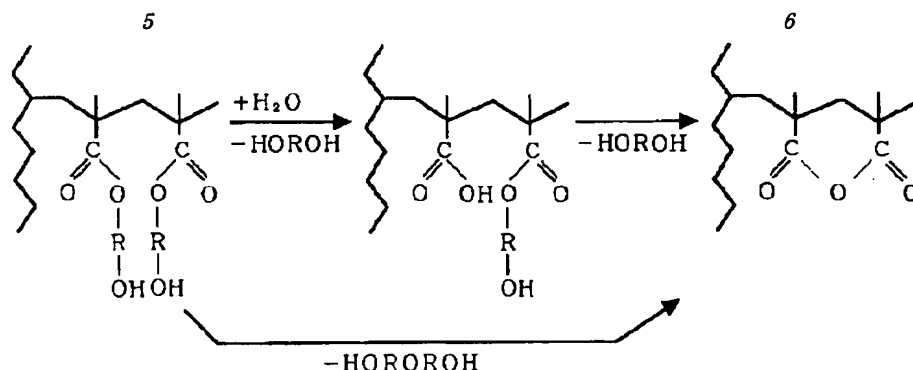
【化1】



【化2】

【0020】2) 環化反応

【0021】



【0022】ただし、Rは、アルキレン基を示す。すなわち、水酸基含有メタクリル酸エステル系モノマーが隣接することにより、相互作用が発生し、水酸基の結合したエステル部分が消失するので、本発明では、共重合可能なモノマーを介在させ、その隣接効果を妨げ、水酸基残存率を向上させるものである。

【0023】上述の変性剤をオレフィン系樹脂にグラフト重合させるのに必要なラジカル開始剤としては、
 40 t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサノ-2, 5-ジヒドロパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、1, 3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジブチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、過酸化カリウム、過酸化水素等の有機及び無機過酸化物；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(イソブチルアミド)ジハライド、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、アゾジ-t-ブタン等のアゾ化合物；ジクミル等の炭素ラジカル発生剤等を用いることができる。これらのラジカル開始剤は、変性剤や反応条件との関連において適宜選択でき、2種以上を併用することも可能である。またラジカル開始剤は有機溶剤等に溶かして用いることもできる。

【0024】ラジカル開始剤の使用量は、上記オレフィン系樹脂100重量部に対して0.01~30重量部、好ましくは0.05~10重量部の範囲である。熔融混練に用いる装置は、減圧可能な押出機又は攪拌機であればよく、具体的には、減圧装置付属型ラボプラストミル
 40 や、一軸又は二軸混練機；横型二軸多円板装置又は横型二軸表面更新機のような横型二軸攪拌機；あるいはダブルヘリカルリボン攪拌機のような縦型攪拌機等が挙げられる。熔融混練温度は、オレフィン系樹脂が溶融状態になる温度であれば任意の温度で実施可能であるが、オレフィン系樹脂の劣化防止等のため、300℃以下が好ましい。時間は、0.1~10分、好ましくは0.5~5分の範囲である。熔融混練時のベント圧力は300mmHg以下で実施するのが好ましく、200mmHg以下がより好ましい。

【0025】変性剤とラジカル開始剤の添加方法としては、オレフィン系樹脂とドライブレンドして一括混練する方法、変性剤又はラジカル開始剤のいずれか一方とオレフィン系樹脂とをドライブレンドし、混練を行っている途中に他方を添加する方法、溶融状態のオレフィン系樹脂に変性剤とラジカル開始剤を添加する方法等がある。

【0026】また、反応効率を向上させる目的で、例えばキシレン等の有機溶剤を少量添加することも可能である。以上のような方法で変性した変性オレフィン系樹脂のメルトフローレート(MFR、JIS K 7210)は0.01~100g/10分の範囲が好ましく、 α , β -不飽和カルボン酸エステル含量(後記I R法)は、0.1~20重量%が好ましく、また水酸基残存率(後記(I)式)は30~100%が好ましい。

【0027】本発明で得られた変性オレフィン系樹脂は、極性官能基を多く有することから、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート等の他種ポリマーとの親和性が向上し、ポリオレフィンとこれらの他種ポリマーの相溶化剤として利用できる。

【0028】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0029】実施例1

プロピレンのホモポリマー粉末(230℃のMFR:1g/10分、融点約164℃)2000g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート60g、スチレン40g及びt-ブチルパーオキシベンゾエート20gをスーパーミキサーで混合した後、二軸押出機(日本製鋼所社製、商品名:TEX-30型)を用いて、シリンダー温度180℃、スクリュウ回転数250rpm、吐出量5kg/hr、ベント圧力50mmHgの条件下で減圧混練を行い変性オレフィン系樹脂を得た。

【0030】得られた変性オレフィン系樹脂0.3gをキシレン20ml中で110℃に加熱して溶解させた後、メタノール150ml中に注ぎ沈殿させた。この沈殿物をろ別しメタノールで洗浄した後、減圧乾燥して精製変性
 50 オレフィン系樹脂を得た。この精製物の2-ヒドロキシ

7

8

エチルメタクリレート及びスチレンの含量は、以下の方法により測定した。結果を表1に示す。

【0031】1) 2-ヒドロキシエチルメタクリレートの定量

赤外線分光法 (IR法) : 精製した変性オレフィン系樹脂をプレス成形してフィルムとし、IRスペクトルを測定した。定量は、カルボニルに由来する 1724 cm^{-1} の吸収より作成した検量線を用いて行った。

プロトン核磁気共鳴分光法 ($^1\text{H-NMR}$ 法) : 精製した変性オレフィン系樹脂 50 mg を $\text{o-ジクロロベンゼン} \times 10$

*約 2 ml 中 130°C で加熱溶解させ、重ベンゼンを標準物質として用いてサンプルを調製し、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定した。定量は、水酸基の結合したメチレン (化学シフト: 3.7 ppm) 及びそれに結合したメチレン (化学シフト: 4.2 ppm) の吸収を用いて行った。

【0032】これら2種類の測定方法によって得られた含量の比を用い (I) 式より水酸基残存率を求めた。

【0033】

【数1】

$$\text{水酸基残存率 (\%)} = \frac{\text{NMR法より求めた含量 (wt\%)}}{\text{IR法より求めた含量 (wt\%)}} \times 100 \quad (\text{I})$$

【0034】2) スチレンの定量

赤外線分光法 (IR法) : 上記に従って、精製した変性オレフィン系樹脂の IR スペクトルを測定し、芳香環に由来する 700 cm^{-1} の吸収より作成した検量線を用いて定量を行った。

【0035】3) 変性オレフィン系樹脂の MFR は、JIS K 7210 に準拠し 230°C で測定した。

【0036】

【表1】

表1

9

配合組成 (重量部)					含量 (wt%)		MFR					
ラジカル開始剤			減圧		HEMA残基	スチレン残基	残存率 (g/10分)					
PP	種類	量	HEMA ¹⁾	スチレン	IR法	NMR法						
実施例	1	100	B.P.B. ²⁾	1	3	2	有	1.31	0.94	0.80	72	33.4
	2	100	B.P.B.	1	3	5	有	1.28	1.08	1.98	84	1.3
	3	100	B.P.B.	1	3	10	有	1.10	1.06	2.85	96	0.3
	4	100	B.P.B.	1	5	5	有	1.91	1.18	1.38	62	5.1
	5	100	B.P.B.	1	5	2	有	2.26	0.88	0.81	39	32.8
	6	100	B.P.I.B. ³⁾	1	3	5	有	1.04	0.78	1.92	75	41.1
	7	100	B.P.I.B.	1	5	5	有	1.73	1.20	1.62	69	32.8
比較例	1	100	B.P.B.	1	3	0	有	1.87	0.42	—	22	100<
	2	100	B.P.B.	1	5	5	無	2.20	0.88	1.13	40	100<

10

1) HEMA: 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 2) B.P.B.: テーブチルパーオキシベンゾエート
 3) B.P.I.B.: 1, 3-ビス (テーブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン

【0037】実施例2

実施例1において、スチレン40gを100gに代えた以外は、実施例1と同様に実施した。結果を表1に示す。

【0038】実施例3

実施例1において、スチレン40gを200gに代えた以外は、実施例1と同様に実施した。結果を表1に示す。

【0039】実施例4

実施例1において、2-ヒドロキシエチルメタクリレー

ト60gを100gに、またスチレン40gを100gに代えた以外は、実施例1と同様に実施した。結果を表1に示す。

【0040】実施例5

実施例1において、2-ヒドロキシエチルメタクリレート60gを100gに代えた以外は、実施例1と同様に実施した。結果を表1に示す。

【0041】実施例6

実施例1において、スチレン40gを100gに、また

テーブチルパーオキシベンゾエート20gを1, 3-ビ

ス（ α -ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン20gに代えた以外は、実施例1と同様に実施した。結果を表1に示す。

【0042】実施例7

実施例1において、2-ヒドロキシメタクリレート60gを100gに、またスチレン40gを100gに、更に α -ブチルパーオキシベンゾエート20gを1、3-ビス（ α -ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン20gに代えた以外は、実施例1と同様に実施した。結果を表1に示す。

【0043】比較例1

実施例1において、スチレンを添加しなかった以外は、実施例1と同様に実施した。結果を表1に示す。

【0044】比較例2

実施例4において、減圧混練を常圧混練に代えた以外は、実施例4と同様に実施した。結果を表1に示す。

*【0045】応用例1～3及び比較応用例1

実施例1、3、4で得られた変性オレフィン系樹脂と飽和ポリエステル〔三菱化成社製ポリブチレンテレフタレート（PBT）、商品名：ノバドール5010、及び鐘紡社製ポリエチレンテレフタレート（PET）、商品名：PBK-1〕を表2に示す組成比に従って、各成分をラボプラストミル混練機（東洋精機製作所社製）を用い、反応温度250℃、回転数180r.p.m.にて5分間混練した後、粉碎して粒状の樹脂組成物を得た。

10 【0046】得られた樹脂組成物の特性は、射出成形機〔カスタム・サイエンティフィック（Custom Scientific）社製CS183MMXミニマックス〕を用いて温度260℃で射出成形した試験片を以下の方法によって測定評価した。測定結果を表2に示す。

【0047】

【表2】

表2

配合組成（重量％）	応 用 例			比 較
	1	2	3	応用例
PBT（5010）	35	35	35	35
PET（PBK-1）	35	35	35	35
実 施 例 1	30	—	—	—
実 施 例 3	—	30	—	—
実 施 例 4	—	—	30	—
比 較 例 1	—	—	—	30
評 価 結 果				
アイゾット衝撃強度 （ノッチ無し） （kgf・cm/cm ² ）	20.3	34.3	28.5	15.2
引張降伏点応力 （kg/cm ² ）	600	580	560	510
引 張 伸 び （％）	27	46	72	18
デラミ保持率 （％）	100	100	100	60

【0048】なお、混練及び成形に際して、飽和ポリエ 50 ステル及び組成物はその直前まで120℃にて5時間乾

燥した。

【0049】(1)耐衝撃強度：長さ31.5mm、幅6.2mm、厚さ3.2mmの試験片を射出成形し、アイゾット衝撃試験機〔カスタム・サイエンティフィック社製、ミニマックスCS-138TI型〕を用いて、23℃におけるノッチ無しのアイゾット衝撃強度を測定した。

【0049】(2)引張強度：平行部長さ7mm、平行部直径1.5mmの引張試験片を射出成形し、引張試験機〔カスタム・サイエンティフィック社製、CS-183TE型〕を用いて、引張速度1cm/分の条件で引張試

* 験を行い、引張降伏点応力と破断点伸びを測定した。

【0050】(3)成形品の外観（層状剥離）：上記(1)で成形した試験片の表面にセロハンテープ（日東電工社製、商品名：ジムバックNo. 1）を充分圧着し、試験片表面を約30度に保ち手前に一気に引き剥し、剥離しなかった部分の面積を重量法にて求め、II式より剥離しなかった部分の面積をデラミ保持率として百分率で表した。

【0051】

【数2】

$$\text{デラミ保持率 (\%)} = \frac{\text{剥離しなかった部分の面積}}{\text{試験片表面の面積}} \times 100 \quad (\text{II})$$

【0052】

【発明の効果】上記実施例及び応用例の効果から明らかに、水酸基を有する α 、 β -不飽和カルボニル化合物と芳香族ビニル化合物をラジカル開始剤存在下で減圧熔融混練することにより得られる変性オレフィン系樹

脂は、水酸基含量も他の樹脂との相溶性を向上させるのに十分な程度まで増大し、かつ、分子切断においてもオレフィン系樹脂としての性質を損わない程度に抑制されていることより、工業的にも非常に有用な材料となり得る。

フロントページの続き

(72)発明者 有富 充利

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内